

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-285303  
(43)Date of publication of application : 02.11.1993

(51)Int. CI. B01D 3/00  
B01D 3/10  
C02F 1/04  
C09D 7/00

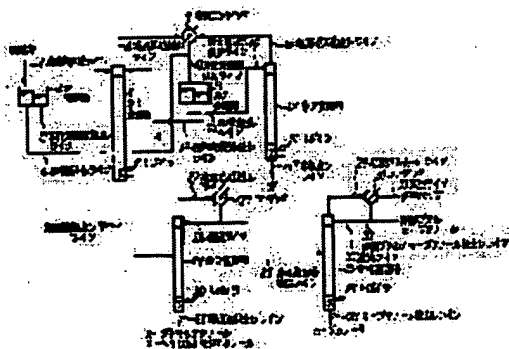
(21)Application number : 04-086978 (71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD  
KANSAI PAINT CO LTD  
(22)Date of filing : 08.04.1992 (72)Inventor : HORIZOE HIROTOSHI  
NAGAI HIDEAKI  
TANIMOTO TETSUYA  
YAMAMOTO ITSUO  
YAMAMOTO SHOZO

## (54) METHOD FOR REGENERATING SPENT SOLVENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To recover water and n-butanol of high purity from a spent solvent consisting of a mixture consisting of n-butanol, butyl acetate, water, 2- butoxyethanol and 2-hexyloxyethanol.

CONSTITUTION: A solvent mixture to be treated is given phase separation into a water phase and a solvent phase in the 1st separation tank 2. The solvent phase is passed through the 1st distillation column 5, the 3rd distillation column 19 and the 4th distillation column (vacuum) in order and n-butanol of high purity is recovered from the bottom of the 4th distillation column. After the water phase separated in the 1st separation tank is mixed with a distillate part from the top of the 1st distillation column, it is given phase separation in the 2nd separating tank 10. The separated solvent part is refluxed to the top of



BEST AVAILABLE COPY

the 1st distillation column. The water phase separated in the 2nd separation tank is introduced into the top of the 2nd distillation column 15 and water substantially not contg. solvent components is recovered from the bottom and top gas is added to the 2nd separation tank after condensation.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-285303

(43)公開日 平成5年(1993)11月2日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 3/00	B	9153-4D		
3/10		9153-4D		
C 0 2 F 1/04	D			
C 0 9 D 7/00	P S Q	7211-4J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-86978

(22)出願日 平成4年(1992)4月8日

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(71)出願人 000001409

関西ペイント株式会社  
兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72)発明者 堀添 浩俊

広島県広島市西区福智新町四丁目6番22号  
三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 永井 英彰

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三  
菱重工業株式会社本社内

(74)代理人 弁護士 内田 明 (外2名)

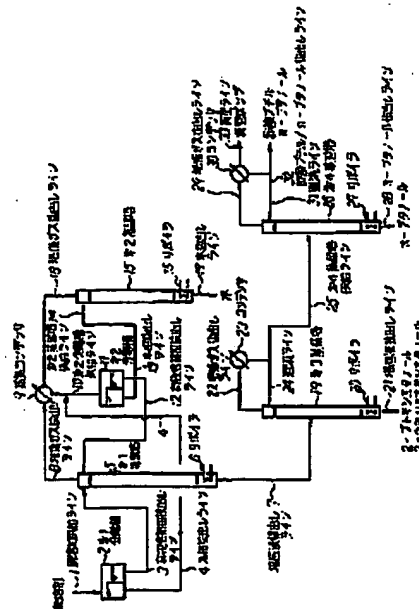
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 使用溶剤の再生方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】  $n$ -ブタノール、酢酸ブチル、水、2-ブトキシエタノール及び2-ヘキシルオキシエタノールからなる混合物よりなる使用溶剤液より高純度の水及び $n$ -ブタノールを回収する。

【構成】 被処理溶剤混合物を第1分離槽2にて水相と溶剤相に相分離させる。溶剤相は第1蒸留塔5、第3蒸留塔19および第4蒸留塔(減圧)26を順次経て、第4蒸留塔の塔底より高純度の $n$ -ブタノールを回収する。第1分離槽にて分離された水相は第1蒸留塔塔頂出部と混合後第2分離槽10にて相分離され、分離された溶剤相は第1蒸留塔の頂部に逆流される。第2分離槽にて分離された水相は第2蒸留塔15の頂部に導入され、その塔底より実質的に溶剤成分の含まれない水を回収し、塔頂ガスは凝縮後前記第2分離槽に加えられる。



(2)

特開平5-285303

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 n-ブタノール、酢酸ブチル、水、2-ブトキシエタノール及び2-ヘキシルオキシエタノールからなる使用溶剤混合物を、第1分離槽にて重力沈降により水相と有機溶剤相に相分離させ、該有機溶剤相を第1蒸留塔上部へ導入し、第1蒸留塔塔頂ガスと前記水相を混合後、冷却・凝縮させた後、第2分離槽に導入して、重力沈降により水相と有機溶剤相に相分離させ、該有機溶剤相を第1蒸留塔上部へ、該水相を第2蒸留塔上部へ導入し、該第2蒸留塔の塔頂ガスを冷却・凝縮後、第2分離槽へ循環し、第1蒸留塔塔底より実質的に水が含まれないn-ブタノール、酢酸ブチル、2-ブトキシエタノール及び2-ヘキシルオキシエタノール4成分混合物を、又第2蒸留塔塔底より該4成分混合物が実質的に含まれない水を回収する工程、該4成分混合物を第3蒸留塔中部に導入して精留操作を行ない、塔頂より実質的に2-ブトキシエタノール及び2-ヘキシルオキシエタノールが含まれないn-ブタノールと酢酸ブチル2成分混合物を、塔底より実質的に該2成分混合物が含まれない2-ブトキシエタノール及び2-ヘキシルオキシエタノールを回収する工程、該n-ブタノールと酢酸ブチル2成分混合物を、第4蒸留塔中部に供給し、減圧下で蒸留操作を行ない塔底より実質的に精製された高純度のn-ブタノールを回収する工程からなることを特徴とする使用溶剤の再生方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、塗料の原料となる合成樹脂の製造工程において使用済み後の廃溶剤（n-ブタノール、酢酸ブチル、水、2-ブトキシエタノール及び2-ヘキシルオキシエタノールからなる混合物）を分離精製して高純度の水及びn-ブタノールを回収再利用する方法に関する。

2

## 【0002】

【従来の技術】n-ブタノールと水や酢酸ブチルと水の2成分系は共沸組成で2液相に分離する異相系共沸混合物で、“蒸留工学ハンドブック”，578頁（平田光徳、頼真正弘編、朝倉書店、1966年）に説明されているように第3成分を添加することなく脱水蒸留が可能である。

【0003】しかしながら、本発明の対象となる廃溶剤はn-ブタノールと酢酸ブチルの共沸混合物及び2-ブトキシエタノール及び2-ヘキシルオキシエタノールと水からなる5成分系であり、従来分離精製する方法がなく、廃油処理業者により焼却処理されており、再生有効利用する方法が望まれていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の対象となる廃溶剤の代表的組成は水：50wt%、n-ブタノール：38wt%、酢酸ブチル：7wt%、2-ブトキシエタノール：3wt%、2-ヘキシルオキシエタノール：2wt%で、これらのうち共沸混合物は、水-n-ブタノール、水-酢酸ブチル、n-ブタノール-酢酸ブチルの組み合わせで生じることから、従来廃溶剤から主成分の水とブタノールを高純度、高回収率で回収再利用することは不可能であったが、本発明は該廃溶剤から主成分の水とブタノールを高純度（水：99.9wt%以上、n-ブタノール：96wt%以上）かつ高回収率（水：99wt%、n-ブタノール：80wt%）で回収再利用することを可能とする使用溶剤の再生方法を提供しようとするものである。

【0005】本発明の対象となる各成分の性状は下記表1に示す。

## 【0006】

【表1】

(3)

特開平5-285303

3

4

表 1

	化 学 式	略 称	沸 点 (°C)
水	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	100
n-ブタノール	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	NBA	117.7
酢酸ブチル	CH <sub>3</sub> COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	BACT	126.1
2-ブトキシエタノール	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   CH <sub>2</sub> OH	A	170.2
2-ヘキシルオキシエタノール	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   CH <sub>2</sub> OH	B	208.1

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、廃溶剤中の主成分n-ブタノール及び水の再生方法について鋭意検討した結果、液の相分離と蒸留分離を組み合せかつ減圧蒸留を組み合わせることで、その目的が達成しうることをつきとめ、その知見に基づいて本発明を完成したものである。

【0008】すなわち、本発明はn-ブタノール、酢酸ブチル、水、2-ブトキシエタノール及び2-ヘキシルオキシエタノールからなる使用済溶剤混合物を、第1分離槽にて重力沈降により水相と有機溶剤相に相分離させ、該有機溶剤相を第1蒸留塔上部へ導入し、第1蒸留塔塔頂ガスと前記水相を混合後、冷却・凝縮させた後、第2分離槽に導入して、重力沈降により水相と有機溶剤相に相分離させ、該有機溶剤相を第1蒸留塔上部へ、該水相を第2蒸留塔上部へ導入し、該第2蒸留塔の塔頂ガスを冷却・凝縮後、第2分離槽へ循環し、第1蒸留塔塔底より実質的に水が含まれないn-ブタノール、酢酸ブチル、2-ブトキシエタノール及び2-ヘキシルオキシエタノール4成分混合物を、又第2蒸留塔塔底より該4成分混合物が実質的に含まれない水を回収する工程、該4成分混合物を第3蒸留塔中部に導入して精留操作を行ない、塔頂より実質的に2-ブトキシエタノール及び2-ヘキシルオキシエタノールが含まれないn-ブタノールと酢酸ブチル2成分混合物を、塔底より実質的に該2成分混合物が含まれない2-ブトキシエタノール及び2-ヘキシルオキシエタノールを回収する工程、該n-ブタノールと酢酸ブチル2成分混合物を、第4蒸留塔中部

に供給し、減圧下で蒸留操作を行ない塔底より実質的に精製された高純度のn-ブタノールを回収する工程からなることを特徴とする使用済溶剤の再生方法である。

【0009】

【作用】以下、本発明の一実施態様を図1に従って詳述し、その作用を明らかにする。図1において、1：廃溶剤供給ライン、2：第1分離槽、3：有機溶剤相抽出ライン、4：水相抽出ライン、5：第1蒸留塔（充填塔、多孔板塔又はトレイ型）、6：リボイラ、7：塔底液抽出ライン（実質的に水を含まないn-ブタノール、酢酸ブチル、2-ブトキシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノールからなる混合物）、8：塔頂ガス抽出ライン、9：蒸気コンデンサ、10：第2分離槽供給ライン、11：第2分離槽、12：有機溶剤相抽出ライン、13：水相抽出ライン、14：第2蒸留塔供給ライン、15：第2蒸留塔、16：リボイラ、17：水抽出ライン、18：塔頂ガス抽出ライン、19：第3蒸留塔、20：リボイラ、21：塔底液抽出ライン（2-ブトキシエタノールと2-ヘキシルオキシエタノールとの混合物）、22：塔頂ガス抽出ライン、23：コンデンサ、24：還流ライン、25：第4蒸留塔供給ライン、26：第4蒸留塔、27：リボイラ、28：n-ブタノール抽出ライン、29：塔頂ガス抽出ライン、30：コンデンサ、31：還流ライン、32：酢酸ブチル/n-ブタノール抽出ライン及び33：真空ラインである。

【0010】原料の廃溶剤はライン1より第1分離槽2に導入し、高温下で容易に水相（水分が約93wt%）と

(4)

特開平5-285303

5

有機溶剤相（水分が約50wt%）に相分離させる。

【0011】有機溶剤相は有機溶剤相抽出ライン3より第1蒸留塔5の上部に導入し、水分のストリッピングを行ない、最も沸点の低い水分を全て第1蒸留塔5の塔頂の塔頂ガス抽出ライン8より抜き出し、水分が実質的に含まれないn-ブタノール（NBA）、酢酸ブチル（BACT）、2-ブトキシエタノール（A）、2-ヘキシルオキシエタノール（B）を塔底液抽出ライン7より抜き出す。

【0012】塔頂ガス抽出ライン8中のガスには水との共沸混合物をつくるNBA、BACTと少量のA、Bが含まれており、コンデンサ9にて冷却・凝縮させ、前記第1分離槽2の水相抽出ライン4の水相と混合後、第1分離槽供給ライン10より第2分離槽11に導入し、水相と有機溶剤に相分離させ、有機溶剤相は有機物回収のため第1蒸留塔5の塔頂へ有機溶剤相抽出ライン12により循環され、水相は水相抽出ライン13より抜き出され、第2蒸留塔15の塔頂へ供給される。

【0013】第1分離槽2の水相は水相抽出ライン4より抜き出され、第2分離槽供給ライン10の水相と台流させられるが、このようにすると、第2分離槽11でA、Bが水相と有機溶剤相に分配され、水相抽出ライン13中のA、Bは少なくなる結果、第2蒸留塔15の水抽出ライン17中の水に同伴するA、Bは少なくなる。

【0014】ライン14の水分濃度は約90wt%で、気液平衡が逆転して低沸点の水が第2蒸留塔15の塔底の水抽出ライン17より高純度（99.9wt%以上）で得られ、水とNBA、BACTの共沸混合物と少量のA、Bが第2蒸留塔15の塔頂ガス抽出ライン18より抜き出されコンデンサ9により冷却・凝縮させられ、第2分離槽11に再び供給される。

【0015】このようにすることによって、本発明者らは、第1蒸留塔5、第2蒸留塔15及び第2分離槽11にNBA、BACT、A、Bが蓄積されず、全て第1蒸留塔5の塔底液抽出ライン7より実質的に水分を含みずに抜き出されることを確認している。

【0016】第1蒸留塔5の塔底液抽出ライン7のNBA、BACT、A、Bの混合物は第3蒸留塔19に供

6

給され、第3蒸留塔19の塔頂ガス抽出ライン22より低沸点のNBAとBACTが、塔底液抽出ライン21より高沸点のAとBが取出される。

【0017】次に、第3蒸留塔19の塔頂ガス抽出ライン22を介して取出されたNBAとBACTの混合物は、第4蒸留塔供給ライン25より第4蒸留塔26に供給され、減圧蒸留することにより第4蒸留塔26のn-ブタノール抽出ライン28より、純度96%以上のNBAを回収率80wt%以上で回収することができる。

【0018】NBAとBACTは共沸混合物を形成することはよく知られており、NBA-BACTの気液平衡図である図3、図4に示すように常圧下では共沸組成はNBA72wt%である。この場合、ライン25の原料中のNBA濃度を約85wt%とした場合、図3、図4の関係より、塔頂よりNBA72wt%の共沸混合物が、塔底より純度100wt%のNBAを得ることができるが、NBAの回収率は59wt%となり塔頂への損失が大きい。

【0019】本発明者らはNBAの回収率を高める方法を鋭意検討した結果、蒸留圧力を大気圧以下にすることにより、NBA共沸組成がNBA低濃度側に移行することを見出した。図5中に蒸留圧力4.8mmHg及び1.0mmHgの場合の気液平衡の真割値を示す。

【0020】蒸留圧力4.8mmHgでは塔頂蒸気共沸組成はNBA30wt%で、NBAが少なくなり、塔底より純度100%のNBAを高い回収率92.5wt%で回収でき、目標回収率80wt%を容易に達成できることが見出された。

【0021】

【実施例】本発明の一実施例を図1と実質的に同じフローの図2によって説明する。なお、図2中、符号1～14は各ラインのストリームNO.を示す。図2のフローにおける使用溶剤の組成はNBA：37.8wt%、H<sub>2</sub>O：51.2wt%、BACT：6.3wt%、A：2.8wt%、B：1.9wt%であり、これを100kg/hで処理した場合である。

【0022】各分離槽、蒸留塔の主な操作条件は下記表2の通りである。

【0023】

【表2】

(5)

特開平5-285303

7

8

表 2

	温 度	圧 力	理 論 段 数
第1分離槽	20℃	常 圧	1
第2分離槽	80℃	常 圧	1
第1蒸留塔	92～120℃	常 圧	15
第2蒸留塔	96～100℃	常 圧	20
第3蒸留塔	118～190℃	常 圧	15
第4蒸留塔	49～57℃	48mmHg	20

【0024】この際の図2の各ラインのストリームの組 \* 【0025】  
成、重量は下記表3～6の通りである。 \*29 【表3】

表 3

ストリーム No.	1		2		3	
	wt%	kg/h	wt%	kg/h	wt%	kg/h
NBA	37.8	37.8	63.1	34.7	6.5	2.9
H <sub>2</sub> O	51.2	51.2	17.4	9.6	92.9	41.8
BACT	6.3	6.3	11.3	6.2	0.1	0.05
A	2.8	2.8	4.8	2.6	0.5	0.2
B	1.9	1.9	3.4	1.9	0.04	0.02
計	100.0	100.0	100.0	55.0	100.04	45.0

【0026】

【表4】

(6)

特開平5-285303

9

10

表 4

分析- No.	4		5		6		7	
	wt%	kg/h	wt%	kg/h	wt%	kg/h	wt%	kg/h
NBA	77.4	37.76	33.95	11.78	22.9	20.05	51.4	14.64
H <sub>2</sub> O	0.08	0.03	44.57	15.47	68.0	59.53	21.4	6.1
BACT	12.9	6.3	21.29	7.39	8.7	7.58	26.1	7.44
A	5.7	2.79	0.16	0.06	0.33	0.29	0.88	0.25
B	3.9	1.9	0.03	0.01	0.03	0.03	0.10	0.03
計	99.96	48.78	100.00	34.7	99.06	87.5	99.88	28.48

[0027]

\* \* [表5]

表 5

分析- No.	8		9		10		11	
	wt%	kg/h	wt%	kg/h	wt%	kg/h	wt%	kg/h
NBA	9.2	5.41	0.08	0.04	68.8	5.37		
H <sub>2</sub> O	90.53	53.43	99.85	51.17	29.0	2.26		
BACT	0.24	0.14	0.00	0.0	1.8	0.14		
A	0.06	0.035	0.07	0.035	0.4	0.03	59.5	2.79
B	0.0	0.0	0.00	0.0	0.04	0.0	40.5	1.9
計		59.02	100.00	51.245	100.04	7.8	100.0	4.69

[0028]

[表6]



(7)

特開平5-285303

11

12

表 6

ストリーム No.	1 2		1 3		1 4	
単 位	wt%	kg/h	wt%	kg/h	wt%	kg/h
NBA	85.7	37.76	97.0	35.12	33.6	2.64
H <sub>2</sub> O		(0.03)				
BACT	14.7	6.3	3.0	1.09	66.4	5.21
A						
B						
計	100.0	44.06		36.21		7.85

【0029】以上の表より、ストリーム13より純度97%のNBAが92.9%で回収でき、再生、再利用が可能となることが判る。また、ストリーム9からは純度99.9wt%の水が99.9%回収でき、プロセス水として再利用可能であることが判り、ストリーム11からはA、Bの混合物が得られ、これまた再利用が可能となることが判る。

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、n-ブタノール、酢酸ブチル、水、2-ブトキシエタノール及び2-ヘキシルオキシエタノールからなる使用溶剤混合物から、純度99.9wt%以上の水を99.9%以上回収して、プロセス水として再利用することが可能となり、純度96wt%30

\*%以上のn-ブタノールをも高収率で回収でき、このもの、再利用も可能となり、その工業的効果は顕著である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法の作用を説明するための一実施態様の説明図。

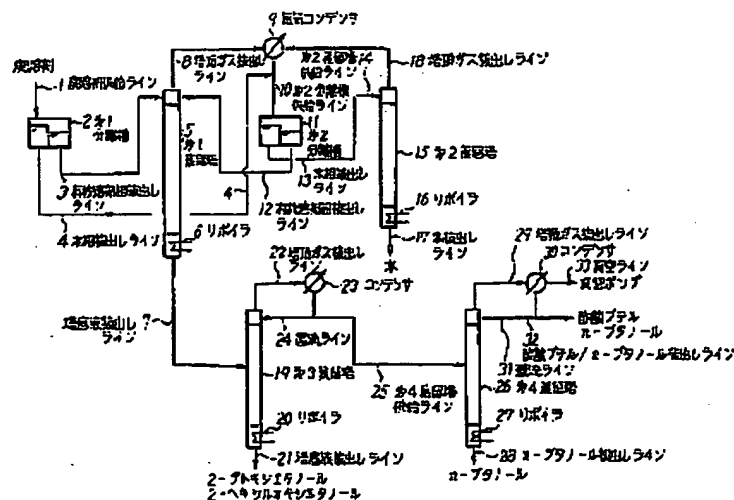
【図2】本発明方法の一実施例の説明図。

【図3】n-ブタノール(NBA)-酢酸ブチル(BACT)の気液平衡図表。

【図4】n-ブタノール(NBA)-酢酸ブチル(BACT)の拡大気液平衡図表。

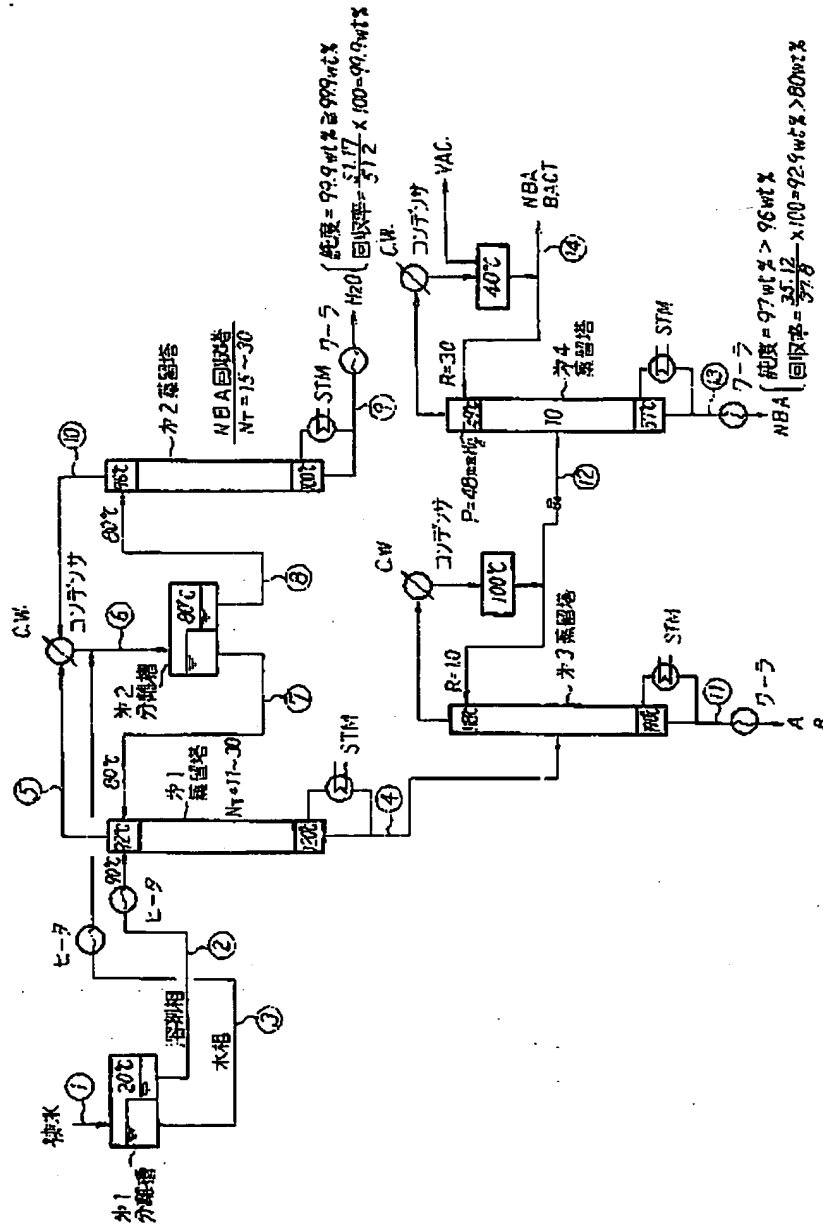
【図5】n-ブタノール(NBA)-酢酸ブチル(BACT)の減圧下での気液平衡図表。

【図1】



特開平5-285303

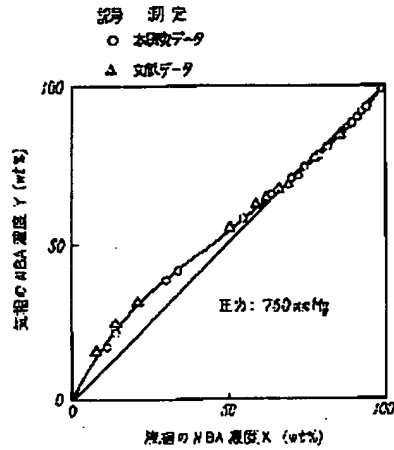
【図2】



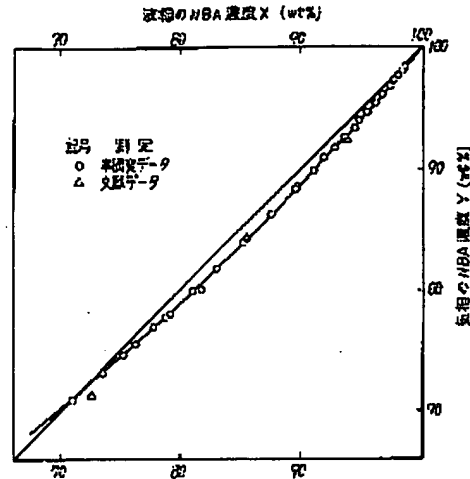
(9)

特開平5-285303

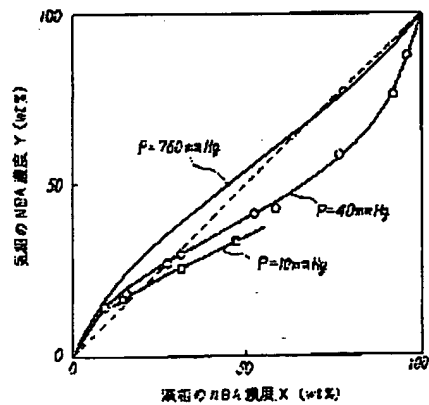
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 谷本 徹哉  
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 山本 五男  
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 山本 省三  
神奈川県平塚市京八幡四丁目1番1号 関  
西ペイント株式会社内